

KOS0012-US

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Mari UENISHI, et al.

Art Group: To Be Assigned

Serial No. : To be assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: Herewith

For: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

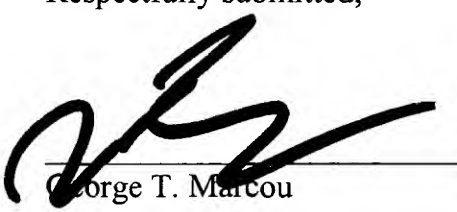
The benefit of the filing date of the following prior application filed in the following foreign country is hereby requested and the right of the priority provided under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Serial No. 2000-292183 filed September 26, 2000.

No fee is believed due, however, if any fee is involved, please charge deposit account number 501458. If there are any questions, please telephone the Applicants' representative at the number listed below.

Respectfully submitted,

Date: September 24, 2001
KILPATRICK STOCKTON LLP
607 14th Street, N.W., Suite. 900
Washington, D.C. 20005
(202) 508-5800


George T. Marcou
Registration No. 33,014



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 9月26日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-292183

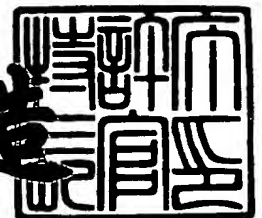
出 願 人
Applicant(s):

ダイハツ工業株式会社

2001年 7月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2001-3062549

【書類名】 特許願

【整理番号】 100218

【提出日】 平成12年 9月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社
社内

【氏名】 上西 真里

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社
社内

【氏名】 丹 功

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社
社内

【氏名】 田中 裕久

【特許出願人】

【識別番号】 000002967

【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103517

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 寛之

【電話番号】 06-4706-1366

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

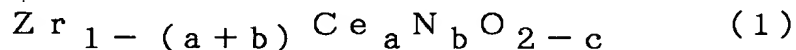
【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 予めロジウムと白金とが担持されたジルコニウム系複合酸化物と、

予め白金および／またはパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物とを含有していることを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

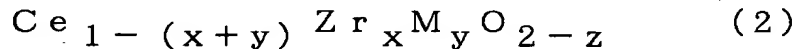
【請求項 2】 前記ジルコニウム系複合酸化物が、下記一般式 (1)



(式中、N はアルカリ土類金属または希土類金属を、c は酸素欠陥量を示し、a は 0.10 ～ 0.35 の原子割合を、b は 0 ～ 0.20 の原子割合を、 $1 - (a + b)$ は 0.45 ～ 0.90 の原子割合をそれぞれ示す。)

で表される耐熱性酸化物であり、

前記セリウム系複合酸化物が、下記一般式 (2)



(式中、M はアルカリ土類金属または希土類金属を、z は酸素欠陥量を示し、x は 0.20 ～ 0.70 の原子割合を、y は 0 ～ 0.20 の原子割合を、 $1 - (x + y)$ は 0.10 ～ 0.80 の原子割合をそれぞれ示す。)

で表される耐熱性酸化物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 触媒担体上に、コート層として形成されていることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 ロジウムの担持量が、触媒担体 1 L あたり 1 g 未満であることを特徴とする、請求項 3 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 さらに、白金および／またはパラジウムが担持されていてもよいアルミナを含有していることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用エンジンなどの排気ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）を効率よく浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

排気ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）を同時に浄化できる三元触媒は、通常、白金、ロジウム、パラジウムなどの貴金属が担持されており、排ガス浄化用触媒として広く用いられている。このような排ガス浄化用触媒において、貴金属の中でも、ロジウムは、酸化および還元の両者に対して優れた活性を示し、とりわけ、NO_xの浄化において優れた効果を発現する。そのため、ロジウムを必須成分として、その他に、適宜、白金やパラジウムがあわせて担持される排ガス浄化用触媒が、種々提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ロジウムは高価であるため、工業的には、なるべく少量でその効果を有効に発現させることができる排ガス浄化用触媒が、強く望まれている。

【0004】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、ロジウムの活性を効果的に発現させることができ、優れた浄化性能を経済的に実現することのできる、排ガス浄化用触媒を提供することにある。

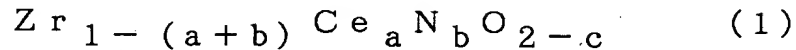
【0005】

【課題を解決するための手段】

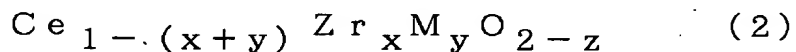
上記目的を達成するために、本発明の排ガス浄化用触媒は、予めロジウムと白金とが担持されたジルコニウム系複合酸化物と、予め白金および／またはパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物とを含有していることを特徴としている。

【0006】

また、本発明の排ガス浄化用触媒においては、前記ジルコニウム系複合酸化物が、下記一般式 (1)



(式中、Nはアルカリ土類金属または希土類金属を、cは酸素欠陥量を示し、aは0.10～0.35の原子割合を、bは0～0.20の原子割合を、1-(a+b)は0.45～0.90の原子割合をそれぞれ示す。)で表される耐熱性酸化物であり、前記セリウム系複合酸化物が、下記一般式 (2)



(式中、Mはアルカリ土類金属または希土類金属を、zは酸素欠陥量を示し、xは0.20～0.70の原子割合を、yは0～0.20の原子割合を、1-(x+y)は0.10～0.80の原子割合をそれぞれ示す。)で表される耐熱性酸化物であることが好ましい。

【0007】

また、触媒担体上に、コート層として形成されていることが好ましく、ロジウムの担持量が、触媒担体1Lあたり1g未満であることが好ましい。

【0008】

さらに、本発明の排ガス浄化用触媒では、白金および／またはパラジウムが担持されていてもよいアルミナを含有していてもよい。

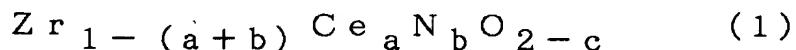
【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒は、予めロジウムと白金とが担持されたジルコニウム系複合酸化物と、予め白金および／またはパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物とを含有している。

【0010】

ジルコニウム系複合酸化物としては、下記一般式 (1)



(式中、Nはアルカリ土類金属または希土類金属を、cは酸素欠陥量を示し、aは0.10～0.35の原子割合を、bは0～0.20の原子割合を、1-(a+b)は0.45～0.90の原子割合をそれぞれ示す。)

で表される耐熱性酸化物が好ましい。

【0011】

Nで示されるアルカリ土類金属としては、例えば、Be（ベリリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）が挙げられ、好ましくは、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられる。また、Nで示される希土類金属としては、例えば、Y（イットリウム）、Sc（スカンジウム）、La（ランタン）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユーロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム）が挙げられ、好ましくは、Y、Sc、La、Pr、Ndが挙げられる。これらアルカリ土類金属または希土類金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

【0012】

また、bで示されるNの原子割合は0～0.20の範囲、すなわち、Nが耐熱性酸化物の成分として含まれていないか、あるいは、含まれている場合には、0.20以下の範囲である。0.20を超えると、比表面積が低下する場合がある。

【0013】

また、aで示されるセリウム（Ce）の原子割合は、0.10～0.35の範囲である。0.10に満たないと、比表面積が低下する場合がある。

【0014】

したがって、 $1 - (a + b)$ で示されるジルコニウム（Zr）の原子割合は、0.45～0.90の範囲である。この範囲を満足しない場合には、目的とする比表面積にならない場合があり、また、目的とする耐熱性が得られない場合がある。なお、Zrの原子割合は、0.65～0.90の範囲であることが、さらに好ましい。

【0015】

また、cは酸素欠陥量を示し、これは、Zr、CeおよびNの酸化物が通常形

成するホタル石型の結晶格子において、その結晶格子にできる空孔の割合を意味する。

【 0 0 1 6 】

このようなジルコニウム系複合酸化物は、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、酸化セリウム粉末に水を加えてスラリーとした後、このスラリーに、ジルコニウム塩およびアルカリ土類金属塩および／または希土類金属塩を所定の化学量論比で混合した水溶液を加えて、十分に攪拌した後、酸化処理を行なえばよい。

【 0 0 1 7 】

酸化セリウム粉末は、市販品でよいが、酸素ストレージ能を向上させるため、比表面積の大きいものが好ましい。この酸化セリウム粉末 1 重量部に約 1 0 ～ 5 0 重量部の水を加えてスラリーとする。

【 0 0 1 8 】

また、ジルコニウム塩およびアルカリ土類金属塩および／または希土類金属塩の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、りん酸塩等の無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩等の有機酸塩が挙げられ、好ましくは、硝酸塩が挙げられる。これらジルコニウム塩およびアルカリ土類金属塩および／または希土類金属塩は、化学量論比で上記した所定の原子割合の範囲となる割合で、それぞれ 1 重量部に対し 0. 1 ～ 1 0 重量の水に溶解して混合水溶液とする。

【 0 0 1 9 】

そして、この混合水溶液を、上記のスラリーに加えて十分に攪拌混合した後、酸化処理を行なう。この酸化処理は、先ず、真空乾燥機などを用いて減圧乾燥を行なった後、好ましくは、約 5 0 ～ 2 0 0 ℃ で約 1 ～ 4 8 時間乾燥し乾燥物を得て、得られた乾燥物を、約 3 5 0 ～ 1 0 0 0 ℃ 、好ましくは、約 4 0 0 ～ 7 0 0 ℃ で約 1 ～ 1 2 時間、好ましくは、約 2 ～ 4 時間焼成すればよい。この焼成において、耐熱性酸化物の少なくとも一部が、固溶体となるようにして、耐熱性酸化物の耐熱性を向上させることが好ましい。固溶体を形成するための好適な焼成条件は、耐熱性酸化物の組成およびその割合において適宜決定される。

【 0 0 2 0 】

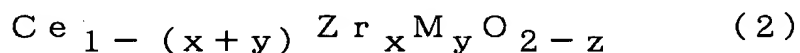
また、このジルコニウム系複合酸化物は、所定の化学量論比となるように、ジルコニウム、セリウムおよびアルカリ土類金属および／または希土類金属を含む塩の溶液を調製して、この溶液にアルカリ性水溶液を加え、ジルコニウム、セリウムおよびアルカリ土類金属および／または希土類金属を含む塩を共沈させた後、この共沈物を酸化処理するようにしてもよい。この場合、用いる塩としては、上記した例示の塩が挙げられ、また、アルカリ性水溶液としては、例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩やアンモニアなどの水溶液の他、適宜公知の緩衝剤が挙げられ、アルカリ水溶液を加えた後の溶液のPHが8～11程度となるように調製することが好ましい。また、酸化処理は、共沈物を濾過洗浄後、上記と同様の酸化処理を行なえばよい。

【0021】

また、このジルコニウム系複合酸化物は、所定の化学量論比となるように、ジルコニウム、セリウムおよびアルカリ土類金属および／または希土類金属を含む混合アルコキシド溶液を調製して、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて、共沈あるいは加水分解させて、この共沈物あるいは加水分解生成物を酸化処理するようにしてもよい。この場合、混合アルコキシド溶液の調製は、ジルコニウム、セリウムおよびアルカリ土類金属および／または希土類金属の各アルコラート体を、トルエン、キシレンなどの有機溶媒中で混合することにより調製すればよい。各アルコラート体を形成するアルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどや、これらのエトキシエチレートあるいはメトシキプロピレートなどのアルコキシアルコラートなどが挙げられる。また、酸化処理は、共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、上記と同様の酸化処理を行なえばよい。

【0022】

また、セリウム系複合酸化物としては、下記一般式(2)



(式中、Mはアルカリ土類金属または希土類金属を、zは酸素欠陥量を示し、xは0.20～0.70の原子割合を、yは0～0.20の原子割合を、1-(x+y)は0.10～0.80の原子割合をそれぞれ示す。)

で表される耐熱性酸化物が好ましい。

【0023】

Mで示されるアルカリ土類金属または希土類金属としては、上記したアルカリ土類金属または希土類金属と同様のものが挙げられる。アルカリ土類金属として、好ましくは、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられ、また、希土類金属として、好ましくは、Y、Sc、La、Pr、Ndが挙げられる。これらアルカリ土類金属または希土類金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

【0024】

また、yで示されるMの原子割合は0～0.20の範囲、すなわち、Mが耐熱性酸化物の成分として含まれていないか、あるいは、含まれている場合には、0.20以下の範囲である。

【0025】

また、xで示されるZrの原子割合は、0.20～0.70の範囲である。0.20に満たないと、耐熱性が低下する場合があります、また、0.70を超えると、Ceの不足により酸素ストレージ能が低下する場合がある。

【0026】

したがって、 $1 - (x + y)$ で示されるCeの原子割合は、0.10～0.80の範囲である。なお、Ceの原子割合は、0.35～0.70の範囲であることが、さらに好ましい。

【0027】

また、Zは酸素欠陥量を示し、これは、Ce、ZrおよびMの酸化物が通常形成するホタル石型の結晶格子において、その結晶格子にできる空孔の割合を意味する。

【0028】

このようなセリウム系複合酸化物は、上記と同様の方法を用いるなど、公知の方法を用いて製造することができる。

【0029】

そして、本発明の排ガス浄化用触媒では、ジルコニウム系複合酸化物に、予めロジウムと白金とが担持されている。ロジウムを白金とともにジルコニウム系複

合酸化物に担持させることにより、ロジウムの活性を効果的に発現させることができる。

【 0 0 3 0 】

ジルコニウム系複合酸化物にロジウムと白金とを担持させるには、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、ロジウムおよび白金を含む塩の溶液をそれぞれ調製し、この含塩溶液をジルコニウム系複合酸化物に、順次含浸および焼成すればよい。

【 0 0 3 1 】

この場合、含塩溶液としては、上記した例示の塩の溶液を用いてもよく、また実用的には、硝酸塩水溶液、ジニトロジアンミン硝酸溶液、塩化物水溶液などが用いられる。より具体的には、ロジウム塩溶液として、例えば、硝酸ロジウム溶液、塩化ロジウム溶液などが、白金塩溶液として、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、塩化白金酸溶液、4価白金アンミン溶液などが好ましく用いられる。ジルコニウム系複合酸化物にロジウムおよび白金を含浸させた後は、好ましくは、それぞれの含浸ごとに、約50～200℃で約1～48時間乾燥し、さらに、約350～1000℃で約1～12時間焼成する。なお、ロジウムおよび白金の両方を含む塩の溶液を調製して、この含塩溶液をジルコニウム系複合酸化物に1度を含浸して焼成するようにしてもよい。

【 0 0 3 2 】

また、ジルコニウム系複合酸化物にロジウムおよび白金を担持させる他の方法として、上記したジルコニウム系複合酸化物の製造工程において、ジルコニウム、セリウムおよびアルカリ土類金属および／または希土類金属を含む塩の溶液や混合アルコキシド溶液を共沈あるいは加水分解する時に、ロジウム塩および白金塩の溶液を加えて、ジルコニウム系複合酸化物の各成分とともにロジウムおよび白金を共沈させて、その後、酸化処理を行なってもよい。

【 0 0 3 3 】

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、セリウム系複合酸化物に、ロジウムが担持されることなく、予め白金および／またはパラジウムが担持されている。セリウム系複合酸化物に、ロジウムを担持させることなく、白金および／またはパ

ラジウムを担持させることにより、酸素ストレージ能を有効に発現させることができる。ロジウムの使用量を低減することができる。

【 0 0 3 4 】

セリウム系複合酸化物に、白金および／またはパラジウムを担持させるには、特に制限されず、上記と同様の方法を用いるなど、公知の方法を用いることができる。好ましくは、セリウム系複合酸化物に、予め白金が担持される。なお、パラジウム塩溶液としては、実用的には、例えば、硝酸パラジウム水溶液、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液、4価パラジウムアンミン硝酸溶液などが好ましく用いられる。

【 0 0 3 5 】

そして、本発明の排ガス浄化用触媒では、このようにして得られる予めロジウムと白金とが担持されたジルコニウム系複合酸化物と、予め白金および／またはパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物とが配合されている。ジルコニウム系複合酸化物とセリウム系複合酸化物との配合は、混合した後にスラリーとする、あるいは、それぞれスラリーとした後に混合するなどの公知の方法を用いることができる。

【 0 0 3 6 】

そして、このようにして得られる本発明の排ガス浄化用触媒は、触媒担体上にコート層として形成されることが好ましい。触媒担体としては、特に限定されず、例えば、コーゼライトなどからなるハニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。触媒担体上にコート層として形成するには、例えば、まず、ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物のそれぞれに、水を加えてスラリーとした後、これらスラリーを混合して、触媒担体上にコーティングし、約50～200℃で約1～48時間乾燥し、さらに、約350～1000℃で約1～12時間焼成すればよい。また、ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物を粉体混合した後に、これに水を加えてスラリーとし、このスラリーを触媒担体上にコーティングし、約50～200℃で約1～48時間乾燥し、さらに、約350～1000℃で約1～12時間焼成してもよい。

【 0 0 3 7 】

このようにして得られる本発明の排ガス浄化用触媒では、触媒担体 1 L あたり、セリウム系複合酸化物が 5 0 ～ 1 5 0 g、さらには、7 0 ～ 1 0 0 g、ジルコニウム系複合酸化物が 2 0 ～ 1 0 0 g、さらには、4 0 ～ 6 0 g であることが好ましく、また、ロジウムの担持量が、触媒担体 1 L あたり 1 g 未満、さらには、0. 7 g 未満、とりわけ、0. 1 ～ 0. 4 g であることが好ましく、また、白金の担持量が、触媒担体 1 L あたり 0. 5 ～ 2 g、さらには、0. 7 ～ 1. 0 g であることが好ましい。なお、本発明の排ガス浄化用触媒では、ロジウムは、ジルコニウム系複合酸化物にすべて担持されるが、白金は、ジルコニウム系複合酸化物と、さらにセリウム系複合酸化物に担持される場合があり、そのような場合には、ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物に担持される白金の割合が、ジルコニウム系複合酸化物に対する担持量 1 重量部に対して、セリウム系複合酸化物に対する担持量が 1 ～ 5 重量部、好ましくは、2 ～ 3 重量部となるような割合で担持されることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

なお、セリウム系複合酸化物に、パラジウムが単独で担持される場合には、その担持量が、触媒担体 1 L あたり 1 ～ 5 g、さらには、1. 3 ～ 2. 5 g であることが好ましく、また、白金とともに担持される場合には、それより少ない適宜の担持量で担持される。

【 0 0 3 9 】

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、その目的および用途などによっては、例えば、白金および／またはパラジウムが担持されているアルミナや、ロジウム、白金およびパラジウムなどの貴金属が担持されないセリウム系複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物およびアルミナを適宜配合してもよい。これらを配合するには、例えば、ジルコニウム系複合酸化物およびセリウム系複合酸化物のそれぞれに水を加えてスラリーとする時に、同時に配合すればよく、また、これらの単独のスラリーを調製して、ジルコニウム系複合酸化物やセリウム系複合酸化物を含むスラリーに混合してもよい。

【 0 0 4 0 】

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、触媒担体上に、1 層として形成してもよ

いが、2層以上の多層の最外層として形成してもよい。多層として形成する場合には、各層の成分を含むスラリーを触媒担体上に順次コーティングして、各層ごとに、乾燥および焼成すればよい。

【0041】

例えば、2層として形成する場合には、触媒担体上に直接コーティングされる1層目（下層）の上に、本発明の排ガス浄化用触媒が2層目（上層）として形成される。

【0042】

下層の成分としては、例えば、上記したセリウム系複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物およびアルミナから選択される1種以上の成分が好ましく用いられ、例えば、触媒担体1Lあたり、セリウム系複合酸化物が20～70g、アルミナが20～100gで用いられることが好ましい。また、下層にも、白金やパラジウムが担持されていてもよく、その担持量は、例えば、触媒担体1Lあたり、それぞれ、0.5～5gであることが好ましい。好ましくは、パラジウムが担持される。なお、これら白金やパラジウムは、セリウム系複合酸化物および／またはアルミナに担持されていることが好ましい。

【0043】

また、パラジウムが担持される場合には、そのパラジウムが担持される層には、さらに、Ba、Ca、Sc、Mg、Laの硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を含んでいることが好ましい。このような硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を含ませれば、パラジウムの炭化水素（HC）などの被毒を抑制することができ、触媒活性の低下を防止することができる。このような硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を含ませる割合は、その目的および用途によって適宜選択される。なお、このような硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を含む各層の形成は、例えば、各層を形成するためのスラリーに、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を混合すればよい。

【0044】

そして、このようにして得られる本発明の排ガス浄化用触媒は、酸化および還元 の両者に対して優れた活性を示し、とりわけ、NO_xの浄化において優れた効

果を発現するロジウムの担持量が少量であっても、その効果を有効に発現させることができ、高温耐久時においても優れた浄化性能を経済的に実現することができる。そのため、自動車用の排気ガスの浄化用触媒として好適に用いることができる。

【0045】

【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら限定されるものではない。

【0046】

セリウム系複合酸化物Aの調製

セリウムメトキシプロピレート0.1mol、ジルコニウムメトキシプロピレート0.09mol、イットリウムメトキシプロピレート0.01molをトルエン200mlに加えて攪拌溶解することにより、混合アルコキシド溶液を調製した。この溶液に脱イオン水80mlを滴下して、アルコキシドを加水分解した。加水分解された溶液から、トルエンおよび脱イオン水を留去乾固して、 $Ce_{0.50}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.97}$ 前駆体を得た。これを、60℃、24時間通風乾燥した後、電気炉にて、450℃、3時間焼成を行ない、 $Ce_{0.50}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.97}$ の組成を有するセリウム系複合酸化物A粉末を得た。

【0047】

ジルコニウム系複合酸化物Bの調製

セリウム系複合酸化物Aの調製と同様の方法に従って、下記の組成を有するジルコニウム系複合酸化物Bの粉末を得た。

【0048】

ジルコニウム系複合酸化物B： $Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}$

実施例1

下層の形成：

まず、 Al_2O_3 粉末に、硝酸パラジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、Pd担持 Al_2O_3 粉末を調製した。次いで、

Pd 担持 Al_2O_3 粉末、セリウム系複合酸化物 A および $BaSO_4$ 粉末を、ボールミルにて混合および粉碎し、これに蒸留水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、モノリス担体（直径 105.7 mm、長さ 114 mm、容量 1000 mL、以下同じ）の各セルの内表面にコーティングして、乾燥後、600℃、3 時間焼成することにより下層を形成した。なお、この下層は、モノリス担体 1 L あたり、Pd 担持 Al_2O_3 粉末が 50 g（Pd 担持量 2.1 g）、セリウム系複合酸化物 A が 45 g、 $BaSO_4$ が 20 g となるように形成した。

【0049】

上層の形成：

まず、ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3 時間焼成を行ない、白金をジルコニウム系複合酸化物 B に担持し、さらにこの Pt 担持ジルコニウム系複合酸化物 B に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3 時間焼成を行ない、Pt-Rh 担持ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末を調製した。

【0050】

次いで、セリウム系複合酸化物 A 粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3 時間焼成を行ない、Pt 担持セリウム系複合酸化物 A 粉末を調製した。

【0051】

そして、Pt-Rh 担持ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末、Pt 担持セリウム系複合酸化物 A 粉末および Al_2O_3 粉末を、ボールミルにて混合および粉碎し、これに蒸留水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、既に下層が形成されているモノリス担体の各セルの内表面にコーティングして、乾燥後、600℃、3 時間焼成することにより上層を形成し、これによって、2 層コートからなる排ガス浄化用触媒を得た。

【0052】

なお、この上層は、モノリス担体 1 L あたり、Pt-Rh 担持ジルコニウム系複合酸化物 B が 40 g（Pt 担持量 0.5 g、Rh 担持量 0.4 g）、Pt 担持セリウム系複合酸化物 A が 70 g（Pt 担持量 1.0 g）、 Al_2O_3 が 50 g と

なるように形成した。

【 0 0 5 3 】

比較例 1

下層の形成：

実施例 1 と同様の操作により、実施例 1 と同様の成分および割合を有する下層を形成した。

【 0 0 5 4 】

上層の形成：

まず、ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3 時間焼成を行ない、白金をジルコニウム系複合酸化物 B に担持し、さらにこの Pt 担持ジルコニウム系複合酸化物 B に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3 時間焼成を行ない、Pt-Rh 担持ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末を調製した。

【 0 0 5 5 】

次いで、セリウム系複合酸化物 A 粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3 時間焼成を行ない、白金をセリウム系複合酸化物 A に担持し、さらにこの Pt 担持セリウム系複合酸化物 A に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3 時間焼成を行ない、Pt-Rh 担持セリウム系複合酸化物 A 粉末を調製した。

【 0 0 5 6 】

そして、Pt-Rh 担持ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末、Pt-Rh 担持セリウム系複合酸化物 A 粉末および Al_2O_3 粉末を、ボールミルにて混合および粉碎し、これに蒸留水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、既に下層が形成されているモノリス担体の各セルの内表面にコーティングして、乾燥後、600℃、3 時間焼成することにより上層を形成し、これによって、2 層コートからなる排ガス浄化用触媒を得た。

【 0 0 5 7 】

なお、この上層は、モノリス担体 1 L あたり、Pt-Rh 担持ジルコニウム系複合酸化物 B が 40 g (Pt 担持量 0.5 g、Rh 担持量 0.3 g)、Pt-Rh

h担持セリウム系複合酸化物Aが70g (Pt担持量1.0g、Rh担持量0.1g)、 Al_2O_3 が50gとなるように形成した。

【0058】

比較例 2

下層の形成：

実施例1と同様の操作により、実施例1と同様の成分および割合を有する下層を形成した。

【0059】

上層の形成：

まず、ジルコニウム系複合酸化物B粉末に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、Rh担持ジルコニウム系複合酸化物B粉末を調製した。

【0060】

次いで、セリウム系複合酸化物A粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、Pt担持セリウム系複合酸化物A粉末を調製した。

【0061】

そして、Rh担持ジルコニウム系複合酸化物B粉末、Pt担持セリウム系複合酸化物A粉末および Al_2O_3 粉末を、ボールミルにて混合および粉碎し、これに蒸留水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、既に下層が形成されているモノリス担体の各セルの内表面にコーティングして、乾燥後、600℃、3時間焼成することにより上層を形成し、これによって、2層コートからなる排ガス浄化用触媒を得た。

【0062】

なお、この上層は、モノリス担体1Lあたり、Rh担持ジルコニウム系複合酸化物Bが40g (Rh担持量0.4g)、Pt担持セリウム系複合酸化物Aが70g (Pt担持量1.5g)、 Al_2O_3 が50gとなるように形成した。

【0063】

実施例 2

実施例 1 において、下層を形成せずに、上層の成分のみで単層コートを形成した以外は、実施例 1 と同様の操作により、排ガス浄化用触媒を得た。

【 0 0 6 4 】

比較例 3

比較例 1 において、下層を形成せずに、上層の成分のみで単層コートを形成した以外は、比較例 1 と同様の操作により、排ガス浄化用触媒を得た。

【 0 0 6 5 】

比較例 4

比較例 2 において、下層を形成せずに、上層の成分のみで単層コートを形成した以外は、比較例 2 と同様の操作により、排ガス浄化用触媒を得た。

【 0 0 6 6 】

実施例 3

下層の形成：

まず、セリウム系複合酸化物 A 粉末に、硝酸パラジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、 600°C 、3 時間焼成を行ない、Pd 担持セリウム系複合酸化物 A 粉末を調製した。次いで、Pd 担持セリウム系複合酸化物 A 粉末、 Al_2O_3 粉末および BaSO_4 粉末を、ボールミルにて混合および粉碎し、これに蒸留水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、モノリス担体の各セルの内表面にコーティングして、乾燥後、 600°C 、3 時間焼成することにより下層を形成した。なお、この下層は、モノリス担体 1 L あたり、Pd 担持セリウム系複合酸化物 A が 45 g (Pd 担持量 2.1 g)、 Al_2O_3 が 50 g、 BaSO_4 が 20 g となるように形成した。

【 0 0 6 7 】

上層の形成：

まず、ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、 600°C 、3 時間焼成を行ない、白金をジルコニウム系複合酸化物 B に担持し、さらにこの Pt 担持ジルコニウム系複合酸化物 B に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、 600°C 、3 時間焼成を行ない、Pt-Rh 担持ジルコニウム系複合酸化物 B 粉末を調製した。

【0068】

次いで、セリウム系複合酸化物A粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、Pt担持セリウム系複合酸化物A粉末を調製した。

【0069】

そして、Pt-Rh担持ジルコニウム系複合酸化物B粉末、Pt担持セリウム系複合酸化物A粉末および Al_2O_3 粉末を、ボールミルにて混合および粉碎し、これに蒸留水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、既に下層が形成されているモノリス担体の各セルの内表面にコーティングして、乾燥後、600℃、3時間焼成することにより上層を形成し、これによって、2層コートからなる排ガス浄化用触媒を得た。

【0070】

なお、この上層は、モノリス担体1Lあたり、Pt-Rh担持ジルコニウム系複合酸化物Bが40g (Pt担持量0.75g、Rh担持量0.4g)、Pt担持セリウム系複合酸化物Aが70g (Pt担持量0.75g)、 Al_2O_3 が50gとなるように形成した。

【0071】

実施例4

実施例3において、下層を形成せずに、上層の成分のみで単層コートを形成した以外は、実施例3と同様の操作により、排ガス浄化用触媒を得た。

【0072】

実施例5

まず、ジルコニウム系複合酸化物B粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、白金をジルコニウム系複合酸化物Bに担持し、さらにこのPt担持ジルコニウム系複合酸化物Bに、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、Pt-Rh担持ジルコニウム系複合酸化物B粉末を調製した。

【0073】

次いで、セリウム系複合酸化物A粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を

含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、Pt担持セリウム系複合酸化物A粉末を調製した。

【0074】

さらに、 Al_2O_3 粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、乾燥後、電気炉にて、600℃、3時間焼成を行ない、Pt担持 Al_2O_3 粉末を調製した。

【0075】

そして、Pt-Rh担持ジルコニウム系複合酸化物B粉末、Pt担持セリウム系複合酸化物A粉末およびPt担持 Al_2O_3 粉末を、ボールミルにて混合および粉碎し、これに蒸留水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、モノリス担体の各セルの内表面にコーティングして、乾燥後、600℃、3時間焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。

【0076】

なお、この排ガス浄化用触媒は、モノリス担体1Lあたり、Pt-Rh担持ジルコニウム系複合酸化物Bが40g（Pt担持量0.5g、Rh担持量0.4g）、Pt担持セリウム系複合酸化物Aが70g（Pt担持量0.5g）、Pt担持 Al_2O_3 粉末が50g（Pt担持量0.5g）となるように形成した。

【0077】

1150℃耐久試験

排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク（4気筒）に、実施例および比較例の排ガス浄化用触媒を連結して、図1に示すサイクルを1サイクル（30秒）として、このサイクルを4.8時間繰り返すことにより、耐久試験を実施した。

【0078】

1サイクルは、図1に示すように、0～5秒の間は、フィードバック制御によって、理論空燃比（ $A/F=14.6$ ）であるストイキ状態に維持されたガソリンと空気との混合ガスをエンジンに供給するとともに、排ガス浄化用触媒（触媒床）の内部温度が、850℃近辺となるように設定した。5～7秒の間は、フィードバックをオープンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態

($A/F = 11.2$)の混合ガスをエンジンに供給した。7～28秒の間は、引き続いて、フィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したままで、各触媒部の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで、触媒床内部において過剰な燃料と二次空気とを反応させて触媒床温度を上昇させた。このときの最高温度は 1150°C であり、 A/F は、ほぼ理論空燃比である 14.8 に維持した。最後の28～30秒の間は、燃料を供給せずに二次空気を供給し、リーン状態とした。なお、燃料は、ガソリンにリン化合物を添加した状態で供給し、その添加量をリン元素に換算して、耐久試験の合計を 0.41 g とした。また、触媒床温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

【0079】

CO-NO_Xクロスポイント浄化率の測定

以上に説明した耐久試験を行なった各触媒部に対して、まず、 900°C で2時間アニーリング処理を実施した。次いで、混合ガスを、燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつエンジンに供給するとともに、これをエンジンで燃焼させたときの排出ガスを、実施例および比較例の排ガス浄化用触媒によって浄化した。この時、COおよびNO_Xが浄化される割合をそれぞれ測定し、これらの成分の浄化率が一致する時の浄化率をCO-NO_Xクロスポイント浄化率とした。

【0080】

なお、このような浄化率の測定は、エンジンを自動車に実際に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で実施した。また、各触媒部に供給する排気ガスの温度を 460°C 、その空間速度SVを $80000/\text{h}$ とした。その結果を、表1に示す。

【0081】

【表 1】

	Rhの担持割合 (重量比)	Ptの担持割合 (重量比)	コート層	CO-Nox クロスポイント 浄化率(%)	Pdの担持層
実施例1	Zr系のみ	Zr系 : Ce系 1 : 2	2層コート 上層	96	Al ₂ O ₃
比較例1	Zr系 : Ce系 1 : 3	Zr系 : Ce系 1 : 2	2層コート 上層	87	Al ₂ O ₃
比較例2	Zr系のみ	Ce系のみ	2層コート 上層	86	Al ₂ O ₃
実施例2	Zr系のみ	Zr系 : Ce系 1 : 2	単層	92	なし
比較例3	Zr系 : Ce系 1 : 3	Zr系 : Ce系 1 : 2	単層	82	なし
比較例4	Zr系のみ	Ce系のみ	単層	76	なし
実施例3	Zr系のみ	Zr系 : Ce系 1 : 1	2層コート 上層	94	Ce系
実施例4	Zr系のみ	Zr系 : Ce系 1 : 1	単層	90	なし
実施例5	Zr系のみ	Zr系 : Ce系 : Al ₂ O ₃ 1 : 1 : 1	単層	91	なし

Zr系:ジルコニウム系複合酸化物 Ce系:セリウム系複合酸化物

なお、表 1 には、ロジウムおよび白金の、ジルコニウム系複合酸化物、セリウム系複合酸化物および Al₂O₃ に対する担持割合（重量比）を併せて示している。

【0082】

【発明の効果】

本発明の排ガス浄化用触媒は、酸化および還元の両者に対して優れた活性を示し、とりわけ、NO_xの浄化において優れた効果を発現するロジウムの担持量が少量であっても、その効果を有効に発現させることができ、高温耐久時においても優れた浄化性能を経済的に実現することができる。そのため、自動車用の排気ガスの浄化用触媒として好適に用いることができる。

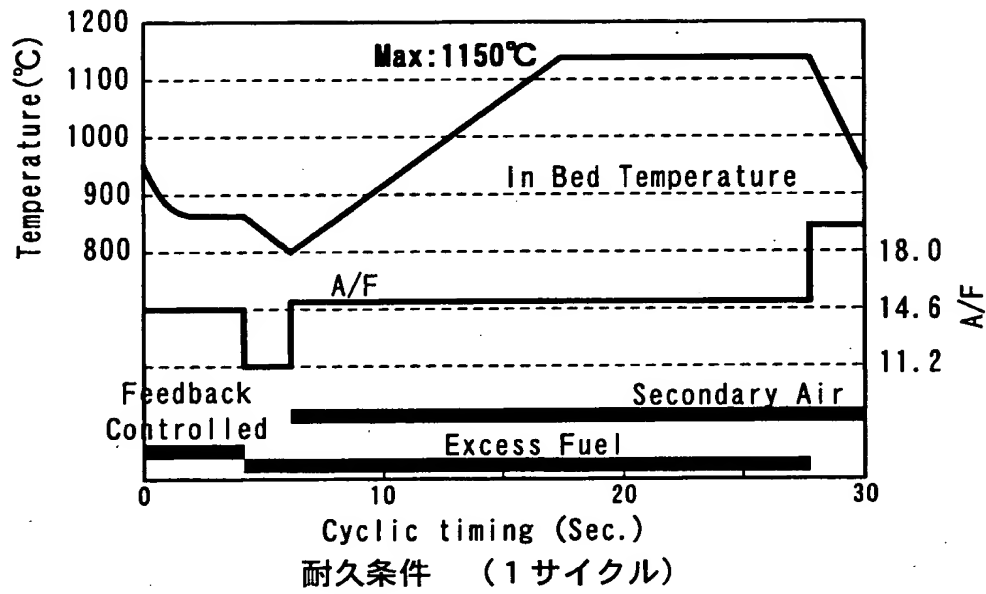
【図面の簡単な説明】

【図 1】

1150℃耐久試験の1サイクルの工程を示すタイムチャートである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ロジウムの活性を効果的に発現させることができ、優れた浄化性能を経済的に実現することのできる、排ガス浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】 排ガス浄化用触媒において、予めロジウムと白金とが担持されたジルコニウム系複合酸化物と、予め白金および／またはパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物とを含有させる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002967]

1. 変更年月日 1990年 8月21日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府池田市ダイハツ町1番1号
氏 名 ダイハツ工業株式会社